

PHOSPHOR AND VACUUM ULTRAVIOLET EXCITED LIGHT-EMITTING DEVICE**Publication number:** WO2004101710 (A1)**Publication date:** 2004-11-25**Inventor(s):** ISOBE TOSHINORI [JP]; ONO KEIJI [JP]; MIYAZAKI SUSUMU [JP]**Applicant(s):** SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]; ISOBE TOSHINORI [JP]; ONO KEIJI [JP]; MIYAZAKI SUSUMU [JP]**Classification:**

- international: **C09K11/59; C09K11/77; H01J11/02; H01J17/04; H01J61/44; C09K11/59; C09K11/77; H01J11/02; H01J17/04; H01J61/38;** (IPC1-7): H01J11/02; H01J17/04; H01J61/44; C09K11/59



- European: H01J61/44; C09K11/77N6

Application number: WO2004JP06795 20040513**Priority number(s):** JP20030138620 20030516**Also published as:**

 EP1632545 (A1)
 EP1632545 (A4)
 US2007029524 (A1)
 KR20060011980 (A)
 JP2004339401 (A)

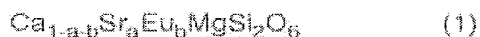
more >>

Cited documents:

 JP2002332481 (A)
 JP2003142004 (A)

Abstract of WO 2004101710 (A1)

A phosphor and a vacuum ultraviolet excited light-emitting device are disclosed. The phosphor contains a compound represented by the following formula (1): $\text{Ca}_{1-a-b}\text{Sr}_a\text{Eu}_b\text{MgSi}_2\text{O}_6$ (wherein $0.1 < a \leq 0.35$ and $0.003 \leq b \leq 0.02$). The phosphor is excited by vacuum ultraviolet light and emits blue light of high luminance. The vacuum ultraviolet excited light-emitting device comprises this phosphor.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/101710 A1

(51) 国際特許分類⁷:
H01J 11/02, 17/04, 61/44

C09K 11/59 //

(74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.);
〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号
住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006795

(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-138620 2003 年 5 月 16 日 (16.05.2003) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 磯部 敏典 (ISOBE, Toshinori) [JP/JP]; 〒3050821 茨城県つくば市春日 2-40-1-4 1 5 Ibaraki (JP). 大野 慶司 (ONO, Keiji) [JP/JP]; 〒3050005 茨城県つくば市天久保 2-1 3-1 0-4 0 3 Ibaraki (JP). 宮崎 進 (MIYAZAKI, Susumu) [JP/JP]; 〒3001525 茨城県北相馬郡藤代町桜が丘 1 6 2 2-6 1 Ibaraki (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOSPHOR AND VACUUM ULTRAVIOLET EXCITED LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 蛍光体及び真空紫外線励起発光素子

(57) Abstract: A phosphor and a vacuum ultraviolet excited light-emitting device are disclosed. The phosphor contains a compound represented by the following formula (1): $\text{Ca}_{1-a-b}\text{Sr}_a\text{Eu}_b\text{MgSi}_2\text{O}_6$ (wherein $0.1 < a \leq 0.35$ and $0.003 \leq b \leq 0.02$). The phosphor is excited by vacuum ultraviolet light and emits blue light of high luminance. The vacuum ultraviolet excited light-emitting device comprises this phosphor.

(57) 要約: 蛍光体及び真空紫外線励起発光素子。蛍光体は、下式(1)で示される化合物を含む。
 $\text{Ca}_{1-a-b}\text{Sr}_a\text{Eu}_b\text{MgSi}_2\text{O}_6$ (式(1)中、 $0.1 < a \leq 0.35$ 、 $0.003 \leq b \leq 0.02$ 。) 蛍光体は、真空紫外線によって励起され、高輝度の青色を発光する。また、真空紫外線励起発光素子は、前記の蛍光体を含む。

WO 2004/101710 A1

明 細 書

蛍光体及び真空紫外線励起発光素子

5 技術分野

本発明は、蛍光体及び真空紫外線励起発光素子に関する。

背景技術

10 蛍光体は、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」という。）および希ガスランプのような真空紫外線励起発光素子に用いられている。真空紫外線によって励起され発光するPDP用青色蛍光体として、例えば、式 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ で示される化合物又は式 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ で示される化合物を含むものが知られている（IEICE Transaction on Electronics Special Issue on Electronic Displays, The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers, E-85-C, 2002.11, p.1888～1894）。

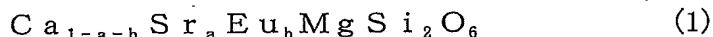
15

発明の開示

本発明の目的は、従来の蛍光体に比較してより高い輝度をもつ蛍光体及び真空紫外線励起発光素子を提供することにある。

20 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、式（1）で示される化合物を含む蛍光体を提供する。



〔式(1)中、 $0.1 < a \leq 0.35$ 、 $0.003 \leq b \leq 0.02$ 。〕

25 また本発明は、上記の蛍光体を含む真空紫外線励起発光素子を提供する。

発明を実施するための形態

本発明の蛍光体は、上記式(1)で示される化合物を含む。

式(1)中、 a は0.1を超え、好ましくは0.15以上であり、また0.35以下、好ましくは0.32以下である。

式(1)中、 b は0.003以上、好ましくは0.005以上であり、また0.02以下、好ましくは0.015以下である。

本発明の蛍光体は、ディオプサイド (Diopside) と同じ結晶構造をもつことが好ましい。

上記式(1)で示される化合物は、上記式(1)で示される組成比となるように、金属化合物を混合し、該混合物を焼成することにより製造すればよい。例えば、少なくとも2つの金属化合物を所定の組成となるように秤量し、これらを混合し、混合物を焼成する。

用いる金属化合物は、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、ユーロピウム化合物、マグネシウム化合物、ケイ素化合物又はこれらの金属の化合物などである。これらの金属化合物は、例えば、高純度（純度99重量%以上）の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩のような、高温で分解して酸化物になり得る化合物、又は高純度（純度99重量%以上）の酸化物である。

これらの金属化合物は所定の組成となるように秤量される。例えば、式 $\text{Ca}_{0.792}\text{Sr}_{0.196}\text{Eu}_{0.012}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で示される化合物を製造する場合、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 Eu_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 のモル比が0.792 : 0.196 : 0.006 : 1 : 2となるように秤量すればよい。

秤量された金属化合物の混合は、例えば、ボールミル、V型混合機又は攪拌機を用いて行えばよい。また、例えば、得られる蛍光体の結晶性の向上および/または結晶粒子径の制御の観点から、金属化合物に適量のフラックスを添加し、これらを混合してもよい。

得られた混合物の焼成は、還元雰囲気で行うことが好ましく、例えば、水素を約0.1体積%～約10体積%含む窒素 (N_2) 雰囲気下、又は水素を約0.1体積%～約10体積%含むアルゴン (Ar) 雰囲気下で行うことが好ましい。また、高い

還元作用を得る観点から、少なくとも2種の金属化合物の混合物に適量の炭素を添加し、焼成してもよく、又は少なくとも2種の金属化合物と適量の炭素を混合し、これらの混合物を焼成してもよい。焼成は、通常、温度：約900℃～約1500℃、時間：約1時間～約100時間の条件で行えばよい。

- 5 上記の混合物に、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩のような、高温で分解して酸化物になり得る化合物が含まれる場合、焼成前、混合物を仮焼してもよい。仮焼は、酸化雰囲気（例えば、大気中）、還元雰囲気、いずれで行ってもよい。仮焼は、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物又はシュウ酸塩に含まれる結晶水を脱離させる温度又は水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物又はシュウ酸塩が酸化物となる温度で行えばよく、通常、約400℃以上、900℃未満の範囲で行えばよい。

- 焼成して得られる蛍光体は、粉碎、洗浄又は分級してもよい。粉碎は、例えば、ボールミル、ジェットミルを用いて行えばよい。このようにして得られた蛍光体に、熱処理を行ってもよい。熱処理することにより、さらに高い輝度をもつ蛍光体が得られることがある。熱処理は、通常、上記の焼成と同じ条件で行えばよい。

本発明の蛍光体は、波長200nm以下の真空紫外線（例えば、Xeなどのプラズマ放電により発生する波長146nmの光線）により励起され、高い輝度の青色を発光する。

- 20 本発明の真空紫外線励起発光表示素子は、上記の蛍光体を含むものであり、通常、上記の蛍光体以外に電極を含む。真空紫外線励起発光表示素子としては、PDP、希ガスランプなどが挙げられる。

- PDPは、背面基板、蛍光体層、透明電極、バス電極、誘電体層及び表面基板を含む。このようなPDPは、例えば、特開平10-195428号公報に開示されている方法で製造すればよい。

PDPの製造方法として、例えば、次の工程(I)～(IV)を含む方法が挙げられる。

- (I) 青色発光用、緑色発光用及び赤色発光用の、それぞれの蛍光体について、蛍光

体、バインダー（セルロース系化合物、ポリビニルアルコール）及び有機溶媒を混合して、蛍光体ペーストを調製する工程、

(II) 背面基板の内面の、隔壁で仕切られ、アドレス電極を備えたストライプ状の基板表面と隔壁面に、青色発光用、緑色発光用及び赤色発光用の(I)で調製した
5 蛍光体ペーストを、それぞれ（スクリーン印刷などによって）塗布し、約300℃～約600℃の温度範囲で焼成し、蛍光体層を形成する工程、

(III) 得られた蛍光体層に、直交する方向の透明電極およびバス電極を備え、内面に誘電体層と保護層を設けた表面ガラス基板を重ねて接着する工程、

(IV) 背面基板と表面ガラス基板に囲まれた内部を排気して減圧の希ガス（Xe、
10 Neなど）を封入し、放電空間を形成する工程。

また、希ガスランプも、原料として上記の蛍光体を用いる以外、公知の方法と同様な操作により製造すればよい。

実施例

15 次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

蛍光体の輝度は、以下の方法で測定した。

蛍光体に、6.7 Pa (5×10^{-2} Torr) 以下の真空槽内で、エキシマ146 nmランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて真空紫外線を照射して行
20 った。

参照例

炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、 CaCO_3 ）、炭酸ストロンチウム（和光純薬工業（株）製、 SrCO_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、 Eu_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、 MgCO_3 ）、酸化ケイ素 SiO_2 （日本アエロジル（株）製、 SiO_2 ）各原料を $\text{CaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{MgCO}_3 : \text{SiO}_2$ のモル比が0.9215 : 0.0485 : 0.015 : 1 :
25

2になるように秤量し、混合した後、混合物を2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気下、1180℃で2時間焼成した。得られた焼成物を2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気下、1180℃で2時間熱処理して、蛍光体を得た。得られた蛍光体は、ディオプサイドと同じ結晶構造をもち、かつ式 $Ca_{0.9215}Sr_{0.0485}Eu_{0.03}MgSi_2O_6$ 〔式(1)において、aが0.0485、bが0.03である。〕で示される化合物を含むものであった。

この蛍光体は、真空紫外線を照射すると青色を発光した。この蛍光体の輝度を100とした。

10 実施例 1

炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、 $CaCO_3$ ）、炭酸ストロンチウム（和光純薬工業（株）製、 $SrCO_3$ ）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、 Eu_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、 $MgCO_3$ ）、酸化ケイ素 SiO_2 （日本アエロジル（株）製、 SiO_2 ）各原料を $CaCO_3 : SrCO_3 : Eu_2O_3 : MgCO_3 : SiO_2$ のモル比が0.792 : 0.196 : 0.006 : 1 : 2になるように秤量し、混合した後、混合物を2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気下、1180℃で2時間焼成した。得られた焼成物を2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気下、1180℃で2時間熱処理して蛍光体を得た。得られた蛍光体は、ディオプサイドと同じ結晶構造をもち、かつ、式 $Ca_{0.792}Sr_{0.196}Eu_{0.012}MgSi_2O_6$ 〔式(1)において、a=0.196、b=0.012である。〕で示される化合物を含むものであった。

この蛍光体は、真空紫外線を照射すると青色を発光し、輝度が156であった。

実施例 2

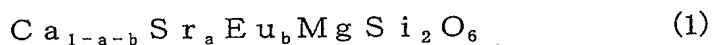
25 実施例 1 において、 $CaCO_3 : SrCO_3 : Eu_2O_3 : MgCO_3 : SiO_2$ のモル比を0.692 : 0.3 : 0.004 : 1 : 2に変更し、焼成温度を1170℃、熱処理温度を1170℃に変更した以外、同じ操作を行って、蛍光体を得た。得

られた蛍光体は、ディオプサイドと同じ結晶構造をもち、かつ、式 $\text{Ca}_{0.892}\text{Sr}_{0.108}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ [式(1)において、 $a=0.3$ 、 $b=0.008$ である。] で示される化合物を含むものであった。

この蛍光体は、真空紫外線を照射すると青色を発光し、輝度が153であった。

請 求 の 範 囲

1. 下式(1)で示される化合物を含む蛍光体。



5 〔式(1)中、 $0.1 < a \leq 0.35$ 、 $0.003 \leq b \leq 0.02$ 。〕

2. 前記式(1)中、 $0.15 \leq a \leq 0.35$ 、 $0.003 \leq b \leq 0.02$ を満足する
請求項1記載の蛍光体。

3. 前記式(1)中、 $0.15 \leq a \leq 0.32$ 、 $0.003 \leq b \leq 0.02$ を満足する
請求項2記載の蛍光体。

10 4. 前記式(1)中、 $0.15 \leq a \leq 0.32$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.015$ を満足する
請求項3記載の蛍光体。

5. 結晶構造がディオプサイドである請求項1～4いずれか記載の蛍光体。

6. 請求項1～4いずれか記載の蛍光体を含む真空紫外線励起発光素子。

7. 請求項5記載の蛍光体を含む真空紫外線励起発光素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K11/59//H01J11/02, H01J17/04, H01J61/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K11/59, H01J11/02-11/04, H01J17/04-17/12, H01J61/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-332481 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 November, 2002 (22.11.02), Claims 1, 2, 4 & EP 1193306 A2 & US 2002/0038861 A1	1-7 5,7
X Y	JP 2003-142004 A (Hitachi, Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), Claims 1, 3; Par. Nos. [0001], [0008] & US 2003/0085853 A1	1-4, 6 5,7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 July, 2004 (13.07.04)

Date of mailing of the international search report
03 August, 2004 (03.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/59 // H01J11/02, H01J17/04, H01J61/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/59, H01J11/02-11/04, H01J17/04-17/12, H01J61/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-332481 A (住友化学工業株式会社) 2002. 11. 22、請求項1, 2, 4 & EP 1193306	1-7
Y	A2 & US 2002/0038861 A1	5, 7
X	JP 2003-142004 A (株式会社日立製作所) 2003. 05. 16、請求項1, 3、【0001】 【0008】 &	1-4, 6
Y	US 2003/0085853 A1	5, 7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 07. 2004

国際調査報告の発送日

03. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4 V

3344

電話番号 03-3581-1101 内線 3483